

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

1c872 U.S. PTO  
09/825931  
04/05/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2 0 0 0 年 4 月 2 8 日

出 願 番 号  
Application Number:

特 願 2 0 0 0 - 1 2 8 7 5 8

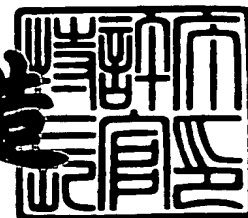
出 願 人  
Applicant (s):

東レ株式会社

2 0 0 1 年 3 月 2 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 1 - 3 0 1 4 5 7 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 32K06150-A

【提出日】 平成12年 4月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B41N 1/14

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内

【氏名】 長瀬 公一

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内

【氏名】 藤吉 国孝

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内

【氏名】 後藤 一起

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 平井 克彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 直描型平版印刷版の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に、少なくとも感熱層、インキ反発層をこの順に有する直描型平版印刷版原版にレーザー光を照射して、レーザー光照射部のインキ反発層を除去した後、インキ反発層が除去された画線部を染色液で染色する直描型平版印刷版の製造方法であって、前記染色液中の染料の吸収極大波長における、インキ反発層が除去されていない非画線部の染色後の反射吸光度（A）と前記画線部の染色後の反射吸光度（B）との差が0.3以上、2.0以下であることを特徴とする直描型平版印刷版の製造方法。

【請求項 2】

染料の吸収極大波長が500nmから650nmの範囲にあることを特徴とする請求項1記載の直描型平版印刷版の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、レーザー光で直接製版できる直描型平版印刷版原版に関するものであり、特に湿し水を用いずに印刷が可能な直描型水なし平版印刷版原版に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

製版用フィルムを使用しないで、原稿から直接オフセット印刷版を作製する、いわゆる直描型製版は、熟練度を必要としない簡易性、短時間で印刷版が得られる迅速性、多様なシステムから品質とコストに応じて選択可能である合理性などの特徴を生かして、軽印刷業界のみでなく、一般オフセット印刷、フレキソ印刷の分野にも進出し始めている。

【0003】

特に最近では、プリプレスシステムやイメージセッター、レーザープリンタな

どの出力システムの急激な進歩によって新しいタイプの各種直描型平版印刷版が開発されている。

【0004】

これらの直描型平版印刷版を製版方法から分類すると、レーザー光を照射する方法、サーマルヘッドで書き込む方法、ピン電極で電圧を部分的に印加する方法、インクジェットでインキ反撥層またはインキ着肉層を形成する方法などが挙げられる。なかでも、レーザー光を用いる方法は解像度、および製版速度の面で他の方式よりも優れており、その種類も多い。

【0005】

このレーザー光を用いる印刷版はさらに、光反応によるフォトンモードのものと、光熱変換を行って熱反応を起こさせるヒートモードの2つのタイプに分けられる。特にヒートモードの方式は、明室で取り扱えるといった利点があり、また光源となる半導体レーザーの急激な進歩によって、最近その有用性が見直されてきている。

【0006】

例えば、米国特許第5339737号明細書、米国特許第5353705号明細書、特開平6-55723号公報、米国特許第5378580号明細書、特開平7-164773号公報、特開平6-186750号公報、特開平7-309001号公報、特開平9-104182号公報、特開平9-146264号公報、特開平9-146265号公報、特開平9-236927号公報、特開平9-244228号公報および米国特許第5487338号明細書、米国特許第5385092号明細書、米国特許第5649486号明細書、米国特許第5704291号明細書、米国特許第5570636号明細書にはレーザー光を光源として用いる直描型水なし平版印刷版原版およびその製版方法などが記載されている。

【0007】

この熱破壊方式の印刷版原版の感熱層は、レーザー光吸収化合物として主としてカーボンブラックを用い、熱分解化合物としてニトロセルロースを使用している。そしてこのカーボンブラックがレーザー光を吸収することによって熱エネルギー

ギーに変換され、その熱で感熱層が破壊される。そして最終的に、現像によってこの部分を除去することによって、表面のシリコンゴム層が同時に剥離され、インキ着肉部となる。

【 0 0 0 8 】

しかしながらこの印刷版は、感熱層を破壊して画像を形成することから画線部のセルの深さが深くなり、微少網点でのインキ着肉性が悪く、インキマイレージが悪いという問題点があった。更に、感熱層を熱破壊させ易くするために、架橋構造を形成しており印刷版の耐刷性が悪いという問題もあった。更にこの印刷版は感度が低く、感熱層を破壊させるために高いレーザー光の強度が必要という問題点もあった。

【 0 0 0 9 】

このような欠点を改良するために、特開平 1 1 - 2 2 1 9 7 7 号公報、特開平 1 1 - 2 2 7 3 5 3 号公報、特開平 1 1 - 3 5 2 6 7 3 号公報などでは、レーザー光を熱に変換することによりシリコンゴム層との密着性が低下することによって画像が形成できるヒートモードの湿し水不要平版印刷原版が提案されている。

【 0 0 1 0 】

しかしながら、このような提案では、感熱層が残存することによるインキ着肉性が良好であること、およびインキマイレージが優れているという利点はあるものの、感熱層が残存するために、画線部と非画線部の区別ができにくいという問題があった。

【 0 0 1 1 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はかかる従来技術の欠点を改良するため、画線部と非画線部の区別が容易となる直描型平版印刷版の製造方法を提供する。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明は主として以下の構成を有する。すなわち、  
「基板上に、少なくとも感熱層、インキ反発層をこの順に有する直描型平版印

刷版原版にレーザー光を照射して、レーザー光照射部のインキ反発層を除去した後に、インキ反発層が除去された画線部を染色液で染色する直描型平版印刷版の製造方法であって、前記染色液中の染料の吸収極大波長における、インキ反発層が除去されていない非画線部の染色後の反射吸光度（A）と前記画線部の染色後の反射吸光度（B）との差が0.3以上、2.0以下であることを特徴とする直描型平版印刷版の製造方法。」である。

## 【0013】

## 【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳しく説明する。

## 【0014】

本発明の特徴とするところは、基板上に、少なくとも感熱層、インキ反発層をこの順に有し、レーザー光を照射した後、レーザー光照射部のインキ反発層を除去した後に、インキ反発層が除去された部分を染料を含んだ染色液によって染色することで直描型平版印刷版を製造する方法において、該染料の吸収極大波長におけるインキ反発層が除去されていない非画線部の反射濃度計を用いて測定した吸光度（A）と染色後の画線部の吸光度（B）との差が0.3以上2.0以下であることである。

## 【0015】

本発明において、該染料の吸収極大波長におけるインキ反発層が除去されていない非画線部の反射吸光度（A）と染色後の画線部の反射吸光度（B）との差が0.3以上であれば、画線部と非画線部の区別を容易に行うことができる。また、吸光度の差が2.0以下であれば染色を行うことが容易である。また、反射吸光度の差が0.5以上1.5以下が好ましい。さらに、染料の吸収極大波長が500nmから650nmの範囲にあることが視認性の点から好ましい。

## 【0016】

本発明では、画線部と非画線部の区別を容易に行うことができる方法について検討した結果、このような反射吸光度の差が得られれば良いことを見出した。また、このような反射吸光度の差を得る方法としては、染色に用いる染料と版材の吸収の関係が重要となり、染料を固定するのであれば、染料の吸収位置にピーク

を持つ版材の構成成分を変更するなどして、版材の吸収を変化させることが必要となり、版材の吸収を固定すれば、吸収が重ならない染料を選択する必要がある。

【 0 0 1 7 】

反射吸光度を測定する方法としては、紫外、可視分光光度計で積分球を用いて測定することができる。具体的には、U-3210 紫外-可視分光光度計（（株）日立製作所製）を用い、積分球装置を装着して測定を行うことができる。

【 0 0 1 8 】

本発明の染色液に用いられる染料としては、塩基性染料、酸性染料、直接染料、分散染料、および反応性染料などの中から単独で、あるいは2種以上のものを混合して用いることができる。なかでも、水溶性の塩基性染料および酸性染料が好ましく用いられる。

【 0 0 1 9 】

塩基性染料としては、“クリスタルバイオレット”、“エチルバイオレット”、“ピクトリアピュアブルー”、“ピクトリアブルー”、“メチルバイオレット”、“DIABACIS MAGENTA”（三菱化学（株）製）、“AIZEN BASIC CYANINE 6GH”（保土ヶ谷化学工業（株）製）、“PRIMOCYANINE BX CONC.”（住友化学（株）製）、“ASTRAZON BLUE G”（FARBENFARRIKEN BAYER 製）、“DIACRYL SUPRA BRILLIANT 2B”（三菱化学（株）製）、“AIZEN CATHILON TURQUOISE BLUE LH”（保土ヶ谷化学工業（株）製）、“AIZEN DIAMOND GREEN GH”（保土ヶ谷化学工業（株）製）、“AIZEN MALACHITE GREEN”（保土ヶ谷化学工業（株）製）などが用いられる。

【 0 0 2 0 】

酸性染料としては、“ACID VIORET 5B”（保土ヶ谷化学工業（株）製）、“KILTON BLUE A”（CIBA 製）、“PATENT BLUE AF”（BASF 製）、“RAKUTO BRILLIANT BLUE FCF”（洛東化学工業（株）製）、“BRILLIANT ACID BLUE R”（GEIGY 製）、“KAYANOL CYANINE 6B”（日本化薬（株）製）、“SUPRANOL CYANINE G”（FARBENFARRIKEN BAYER 製）、“ORIENT SOLUBLE BLUE OBB”（オリエント化学工業（株）製）、“ACID BRILLIANT BLUE 5G”（中外化成（株）製）、“ACID B

RILLIANT BLUE FFR”（中外化成（株）製）、” ACID GREEN GBH”（高岡化学工業（株）製）、” ACID BRILLIANT MILLING GREEN B”（保土ヶ谷化学工業（株）製）などが用いられる。

【 0 0 2 1 】

これら染料の染色液中の含有量は、0. 0 1 重量%～1 0 重量%が好ましく、0. 1 重量%～5 重量%がより好ましい。

【 0 0 2 2 】

本発明に用いられる染色液の溶媒としては、水、アルコール類、グリコール類、グリコールモノアルキルエーテル類、グリコールジアルキルエーテル類が用いられ、これらの溶媒は単独あるいは2 種以上混合して用いられる。グリコール類、グリコールモノアルキルエーテル類、グリコールジアルキルエーテル類は処理液としての効果を有するので、仮に現像工程でレーザー照射部のシリコンゴム層が現像できず付着していても、後処理工程で現像させることもできる。

【 0 0 2 3 】

その他、染色助剤、有機酸、無機酸、消泡剤、可塑剤、界面活性剤を任意に添加してもよい。

【 0 0 2 4 】

染色液の温度は任意でよいが、1 0℃～5 0℃が好ましい。また、現像液中に上記染料を添加しておいて、現像と同時に画像部の染色化を行うこともできる。

【 0 0 2 5 】

このような染色液を含浸した不織布、脱脂綿、布、スポンジ等で版面を拭くことによって、あるいは染色液などをシャワーした後、ブラシで擦ることによってインキ反発層が除去された画線部を染色することができる。

【 0 0 2 6 】

本発明では、直描型平版印刷版原版を、レーザー光で画像状に露光する。

【 0 0 2 7 】

本発明の製版露光工程で用いられるレーザー光源としては、発光波長領域が3 0 0 n m～1 5 0 0 n mの範囲にあるものが用いられるが、これらの中でも近赤外領域付近に発光波長領域が存在する半導体レーザーやY A Gレーザーが好まし



く用いられる。

【 0 0 2 8 】

具体的には、明室での版材の取扱い性などの観点から、780nm、830nm、1064nmの波長のレーザー光が製版に好ましく用いられる。

【 0 0 2 9 】

レーザー照射後の原版は、水または有機溶剤の存在下もしくは非存在下での摩擦処理により現像がなされる。摩擦処理は、処理液を含浸した不織布、脱脂綿、布、スポンジ等で版面を拭き取ることによって、あるいは下記の処理液で版面を前処理した後に水道水などをシャワーしながら回転ブラシで擦ることによって行うことができる。

【 0 0 3 0 】

現像処理を行う場合に使用される処理液としては、例えば、水や水に界面活性剤を添加したもの、さらには水にアルコールやケトン、エステル、カルボン酸などの極性溶媒を添加したものや、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類などの少なくとも1種類からなる溶媒に極性溶媒を少なくとも1種類添加したもの、あるいは極性溶媒が用いられる。また、上記の処理液組成には、公知の界面活性剤を添加することも自由に行われる。さらにアルカリ剤、例えば炭酸ナトリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジグリコールアミン、モノグリコールアミン、ケイ酸ナトリウム、水酸化カリウム、ホウ酸ナトリウムなどを添加することもできる。これらの中では、水あるいは水に界面活性剤を添加したものが好ましい。

【 0 0 3 1 】

また、染色後に版面に処理液や染色液が浸透したままになっていると、経時により非画線部のシリコンゴム層が剥離しやすくなる場合があるため、処理液や染色液を版面から完全に洗い落とす水洗工程を設けてもよい。水洗水の温度は任意でよいが、10℃～50℃が好ましい。

【 0 0 3 2 】

次に本発明における感熱層について説明する。

【 0 0 3 3 】

本発明における感熱層については、染色液の染料の吸収極大波長におけるインキ反発層が除去されていない非画線部の反射濃度計を用いて測定した吸光度（A）と染色後の画線部の吸光度（B）との差が0.3以上2.0以下である必要があるため、染色液の染料の吸収極大波長における反射濃度計を用いた吸光度が1.0以下であることが好ましい。

## 【0034】

また、感熱層が（a）レーザー照射の作用で分解し得る化合物、および（b）熱硬化性の化合物、を含有することが好ましい。

## 【0035】

（a）レーザー照射の作用で分解し得る化合物としては、（a1）その化合物自体はレーザー光を吸収しないが、レーザー光を吸収する別の化合物の作用により化合物が分解する場合と、（a2）その化合物自体がレーザー光を吸収して分解する場合、が挙げられる。

## 【0036】

（a1）その化合物自体はレーザー光を吸収しないが、レーザー光を吸収する別の化合物の作用により分解する化合物としては、硝酸アンモニウム、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、炭酸エステル化合物、ニトロセルロース等のニトロ化合物や、過酸化ベンゾイル、過安息香酸エステルなどの有機過酸化物、無機過酸化物、ポリビニルピロリドン、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、N，N'－ジニトロペンタメチレンテトラミンなどのニトロソ化合物、アジド化合物、ジアゾ化合物あるいはp－トルエンスルホニルヒドラジン、p，p'－オキシビス（ベンゼンスルホヒドラジン）などのスルホニルヒドラジド化合物、さらにはその他の低分子、高分子ヒドラジン誘導体、などを挙げる事が出来る。

## 【0037】

さらには、レーザー光の作用で酸やアミンを発生する化合物と、発生した酸あるいはアミンの作用で分解する化合物も、本発明に使用することが出来る。

## 【0038】

このような化合物は、感熱層中の全固形分に対し、0.1～70重量%、好ま

しくは1～50重量%、さらに好ましくは5～30重量%を添加することが出来る。

【0039】

また、レーザー光を吸収する別の化合物としては、公知の光熱変換物質を挙げることが出来る。

【0040】

光熱変換物質の具体例としては、赤外線または近赤外線を吸収する色素、特に染料が光熱変換物質として好ましく使用される。

【0041】

特に好ましい色素としては、シアニン系、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、ジチオール金属錯体系、ピアズレニウム系、スクアリリウム系、クロコニウム系、アゾ系分散色素、ビスアゾ系、ビスアゾスチルベン系、ナフトキノン系、アントラキノン系、ペリレン系、ポリメチン系、インドアニリン金属錯体染料、分子間型CT系、ベンゾチオピラン系、スピロピラン系、ニグロシン系、チオインジゴ系、ニトロソ系、キノリン系、フルギド系の色素、特に染料などが挙げられる。

【0042】

これら光熱変換物質の含有量は、全感熱層固形物に対して1～40重量%が好ましく、より好ましくは5～25重量%である。1重量%以上であればレーザー光に対する感度の向上効果が著しく、40重量%以下であれば印刷版の耐刷性の低下もみられない。

(a2) レーザー光を吸収してそれ自体が分解する化合物としては、上記の光熱変換作用を示す染料のうち、比較的分解しやすいものを挙げることが出来る。

【0043】

特に好ましい色素としては、シアニン系、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、ジチオール金属錯体系、ピアズレニウム系、スクアリリウム系、クロコニウム系、アゾ系分散色素、ビスアゾ系、ビスアゾスチルベン系、ナフトキノン系、アントラキノン系、ペリレン系、ポリメチン系、インドアニリン金属錯体染料、分子間型CT系、ベンゾチオピラン系、スピロピラン系、ニグロシン系、チオ

インジゴ系、ニトロソ系、キノリン系、フルギド系の色素、特に染料などが挙げられる。

## 【 0 0 4 4 】

このような (a) レーザー照射の作用で分解し得る化合物としては、ポリメチン系近赤外吸収染料、フタロシアニン系近赤外吸収染料、シアニン系近赤外吸収染料、ジチオール金属錯体系近赤外吸収染料などが好ましく、さらにはこれら近赤外吸収染料と有機過酸化物、アゾ化合物、アジド化合物、ジアゾ化合物、ヒドラジン誘導体から選ばれる少なくとも 1 種の組み合わせが好ましい。

## 【 0 0 4 5 】

これら (a) レーザー照射の作用で分解し得る化合物の含有量は、全感熱層固形物に対して 1 ~ 4 0 重量% が好ましく、より好ましくは 5 ~ 2 5 重量% である。1 重量% 以上であればレーザー光に対する感度の向上効果が著しく、4 0 重量% 以下であれば印刷版の耐刷性の低下もみられない。

## 【 0 0 4 6 】

本発明における (b) 熱硬化性の化合物とは、印刷版原版の感熱層中において、レーザー照射の作用で直接あるいは間接的に熱硬化し得る性能を依然として有している化合物群のことを言う。

## 【 0 0 4 7 】

このような (b) 熱硬化性の化合物としては、フェノール、クレゾール、キシレノールなどのフェノール類とホルムアルデヒドの縮合反応により得られるノボラック樹脂やレゾール樹脂、フェノール・フルフラール樹脂、フラン樹脂、不飽和ポリエステル、アルキド樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、不飽和ポリウレタン樹脂、ポリイミド前駆体などを挙げることが出来るが、これらに限定されるものではない。

## 【 0 0 4 8 】

また、上記のごとく樹脂自体が反応するものの他に、反応性の官能基を有する化合物に熱反応性の架橋剤を添加した組成物も、(b) 熱硬化性の化合物として本発明に使用することが出来る。

## 【 0 0 4 9 】

架橋剤としては架橋性を有する公知の多官能性化合物が挙げられ、多官能ブロックドイソシアネート、多官能エポキシ化合物、多官能アクリレート化合物、金属キレート化合物、多官能アルデヒド、多官能メルカプト化合物、多官能アルコキシシリル化合物、多官能アミン化合物、多官能カルボン酸、多官能ビニル化合物、多官能ジアゾニウム塩、多官能アジド化合物、ヒドラジンなどが挙げられる。

【 0 0 5 0 】

また、上記架橋剤の反応を促進するために公知の触媒を添加してもよい。

【 0 0 5 1 】

これらの架橋剤は単独または2種以上を混合して使用することも可能である。

【 0 0 5 2 】

さらには、熱の作用で酸やアミンを発生する化合物と、発生した酸あるいはアミンの作用で硬化する化合物も本発明に使用することが出来る。

【 0 0 5 3 】

このような熱硬化性の化合物の中では、フェノール樹脂と金属キレート化合物の組み合わせが特に好ましい。

【 0 0 5 4 】

このような（b）熱硬化性の化合物の感熱層中に占める割合としては、全感熱層全固形物に対して10～95重量%、さらには30～70重量%であることが好ましい。熱硬化性の化合物の量が10重量%以上であれば、感熱層の熱硬化による画線部感熱層の耐溶剤性の向上効果が乏しくなることがない。一方、95重量%以下であれば、相対的に熱分解性化合物や光熱変換物質が少なくなることによるレーザー照射による画像形成性に問題を生じることもない。

【 0 0 5 5 】

その他、感熱層中にはバインダーポリマーや界面活性剤、各種添加剤を含有してもよい。

【 0 0 5 6 】

バインダーポリマーの具体例としては、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレートなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの単独重合

体および共重合体、ポリスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ヒドロキシスチレンなどのスチレン系モノマーの単独重合体および共重合体、イソプレン、スチレンーブタジエンなどの各種合成ゴム類、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニルなどのビニルエステル類の単独重合体および共重合体、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキシドなどのポリオキシド類（ポリエーテル類）、ポリエステル類、ポリウレタン類、ポリアミド類、エチルセルロース、セルロースアセテートなどのセルロース誘導体類、フェノキシ樹脂、メチルペンテン樹脂、ポリパラキシリレン樹脂、ポリフェニレンスルファイド樹脂などが挙げられる。

## 【 0 0 5 7 】

これらのバインダーの含有量は、全感熱層固形物に対して5～70重量%が好ましく、より好ましくは10～50重量%である。含有量が5%以上であれば耐刷性や塗液の塗工性に問題が生じることがなく、70重量%以下であれば画像再現性への悪影響が小さい。

## 【 0 0 5 8 】

感熱層の厚さは、被覆層にして0.1～10 g/m<sup>2</sup>であると、印刷版の耐刷性や、希釈溶剤を揮散し易く生産性に優れる点で好ましく、より好ましくは1～7 g/m<sup>2</sup>である。

## 【 0 0 5 9 】

このような感熱層を有する直描型平版印刷版原版にレーザーが照射されると、感熱層表面においては、光熱変換物質の働きで（a）レーザー光の作用で分解し得る化合物が分解する。光熱変換物質自体がレーザー光の作用で分解する場合もある。また、その際、窒素、酸素などのガスを発生することが好ましい。このような化合物の分解、さらにはガスの作用で、シリコンゴム層と感熱層間の接着力が弱められる。

## 【 0 0 6 0 】

一方、レーザー照射部の感熱層内部においては、（b）熱硬化性の化合物の硬化が進行する。その結果、レーザー照射部の感熱層の耐溶剤性が高められる。

## 【 0 0 6 1 】

これらの結果、その後の現像処理によりレーザー照射部の感熱層の極表面とシ

リコーンゴム層のみが剥離された印刷版が得られる。

【 0 0 6 2 】

このようにして得られた版においては、画線部感熱層の耐溶剤性は高く、残存しているため、微小網点の再現性やインキマイレージが良好であるというメリットを有する。

【 0 0 6 3 】

本発明における直描型平版印刷版原版のインキ反発層としては、ビニルアルコール類などからなる親水性層、アクリル酸やアクリル酸塩、スルホン酸やスルホン酸塩などを含む親水性層、特開平 8 - 2 8 2 1 4 2 号公報、特開平 8 - 2 8 2 1 4 4 号公報、特開平 8 - 2 9 2 5 5 8 号公報、特開平 9 - 5 4 4 2 5 号公報などで提案されている親水性膨潤層や、シリコーンゴム層、フッ素化合物を含有する層などを用いることが出来るが、好ましくはシリコーンゴム層である。シリコーンゴム層としては、付加重合型のもの、縮合重合型のものいずれも用いられる。

【 0 0 6 4 】

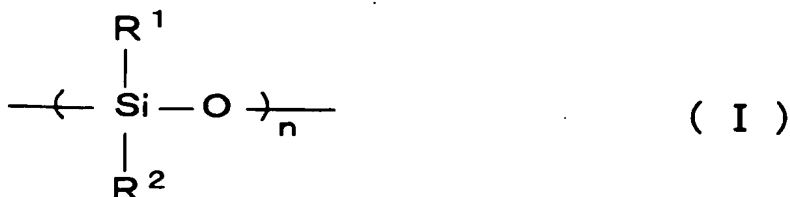
付加重合型のシリコーンゴム層を構成する成分としては、ビニル基含有ポリジメチルシロキサン、Si H 基含有ポリシロキサン、さらには硬化速度を制御する目的で反応抑制剤、および硬化触媒を含む。

【 0 0 6 5 】

ビニル基含有ポリジメチルシロキサンは、下記一般式 (I) で表される構造を有し、分子末端および／または主鎖中にビニル基を有するものである。

【 0 0 6 6 】

【化 1】



(式中、n は 2 以上の整数を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は炭素数 1 ~ 5 0 の置換あるいは非

置換のアルキル基、炭素数2～50の置換あるいは非置換のアルケニル基、炭素数4～50の置換あるいは非置換のアリール基の群から選ばれる少なくとも1種の基を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい。)

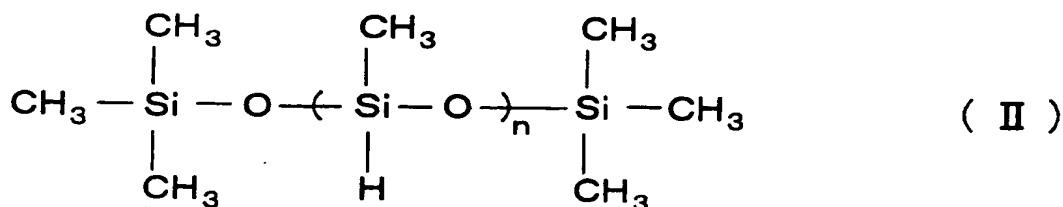
上記式中の $R^1$ 、 $R^2$ は全体の50%以上がメチル基であることが、印刷版のインキ反発性の面で好ましい。また、分子量としては数千～数十万のものが使用できるが、その取扱い性や得られた印刷版のインキ反発性、耐傷性などの観点から重量平均分子量1万～20万、さらには3万～15万のものをを用いることが好ましい。

【0067】

SiH基含有ポリシロキサンとしては、分子鎖中、または末端にSiH基を有する、例えば下記一般式(II)～(V)で表されるような化合物を挙げることができる。

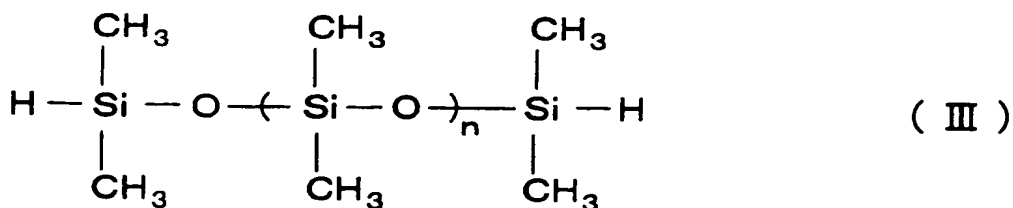
【0068】

【化2】



【0069】

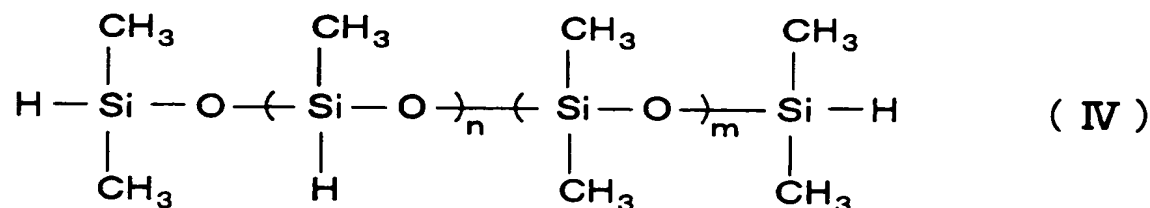
【化3】



【0070】



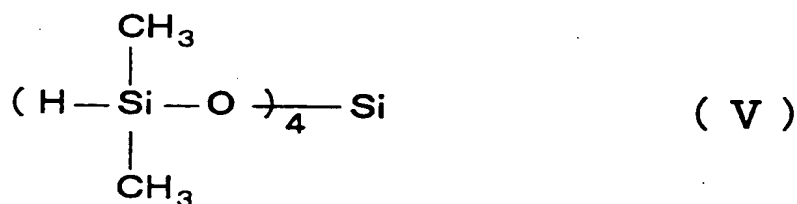
【化4】



(式(II)～(IV)中、nは1以上の整数、mは1以上の整数である。)

【0071】

【化5】



【0072】

SiH基含有ポリシロキサン中におけるSiH基の量としては、1分子中に2個以上、さらには3個以上であることが好ましい。SiH基含有ポリシロキサンの添加量としては、シリコーンゴム層全組成物の3～20重量%であることが好ましく、さらに好ましくは5～15重量%である。ポリジメチルシロキサンとの量比ということ言えば、SiH基／ポリジメチルシロキサンのビニル基のモル比が1.5～30であることが好ましく、さらに好ましくは10～20である。このモル比が1.5以上である場合には、シリコーンゴム層の硬化が十分であり、30以下である場合にはゴムの物性の脆化もなく、印刷版の耐傷性などに悪影響を与えることもない。

【0073】

反応抑制剤としては、含窒素化合物、リン系化合物、不飽和アルコールなどが挙げられるが、アセチレン基含有のアルコールなどが好ましく用いられる。反応抑制剤の好ましい添加量としては、シリコーンゴム固形物中の0.01～10重量%、さらに好ましくは1～5重量%である。

## 【 0 0 7 4 】

硬化触媒としては、I I I 族遷移金属化合物、好ましくは、白金化合物であり、具体的には白金単体、塩化白金、塩化白金酸、オレフィン配位白金、白金のアルコール変性錯体、白金のメチルビニルポリシロキサン錯体などを一例として挙げる事ができる。このような硬化触媒の量は、シリコーンゴム層中に固形分として 0. 0 1 ~ 2 0 重量%、さらには 0. 1 ~ 1 0 重量%であることが好ましい。添加する触媒量が 0. 0 1 重量%以上である場合にはシリコーンゴム層の硬化が十分となり、さらに感熱層との接着性に問題を生じない。他方 2 0 重量%以下の場合にはシリコーンゴム層溶液のポットライフに悪影響をもたらすこともない。シリコーンゴム層組成物中における白金などの金属の量で言えば、1 0 ~ 1 0 0 0 p p m、さらには 1 0 0 ~ 5 0 0 p p m であることが好ましい。

## 【 0 0 7 5 】

また、これらの組成物の他に、縮合型シリコーンゴム層の組成物である水酸基含有オルガノポリシロキサンや加水分解性官能基含有シランもしくは加水分解性官能基含有シロキサン、ゴム強度を向上させる目的でシリカなどの公知の充填剤、接着性を向上させる目的で公知のシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤などを含有してもよい。シランカップリング剤としては、アルコキシシラン類、アセトキシシラン類、ケトキシミンシラン類等が好ましく、特にビニル基を有するものや、ケトキシミンシラン類が好ましい。

## 【 0 0 7 6 】

また、縮合重合型のシリコーンゴム層を構成する成分としては、水酸基含有ポリジメチルシロキサン、架橋剤（脱酢酸型、脱オキシム型、脱アルコール型、脱アミン型、脱アセトン型、脱アミド型、脱アミノキシ型など）、および硬化触媒を含む。

## 【 0 0 7 7 】

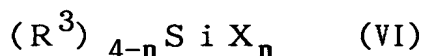
水酸基含有ポリジメチルシロキサンも、上記一般式 (I) で表される構造を有する。水酸基は分子末端および／もしくは主鎖中に位置することができるが、好ましく用いられるものは分子量末端に水酸基を有するものである。一般式中の R

1、 $R^2$ については、同様に全体の50%以上がメチル基であることが、印刷版のインキ反発性の面で好ましい。分子量としては数千～数十万のものが使用できるが、その取扱い性や得られた印刷版のインキ反発性、耐傷性などの観点から重量平均分子量1万～20万、さらには3万～15万のものをを用いることが好ましい。

【0078】

縮合重合型のシリコーンゴム層で用いられる架橋剤としては、下記一般式(VI)で表される、アセトキシシラン類、アルコキシシラン類、ケトキシミンシラン類、アリロキシシラン類などを挙げることができる。

【0079】



(式中、 $n$ は2～4の整数を示し、 $R^3$ は炭素数1以上の置換もしくは非置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基、またはこれらの組み合わせられた基を示す。 $X$ はハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシミン基、アミノオキシ基、アミド基、アルケニルオキシ基から選ばれる加水分解性の官能基を示す。) 上記式(VI)において、加水分解性基の数 $n$ は3または4であることが好ましい。

【0080】

具体的な化合物としては、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリスイソプロペノキシシラン、ビニルメチルビス(メチルエチルケトキシミン)シラン、メチルトリ(メチルエチルケトキシミン)シラン、ビニルトリ(メチルエチルケトキシミン)シラン、テトラ(メチルエチルケトキシミン)シラン、ジイソプロペノキシジメチルシラン、トリイソプロペノキシメチルシラン、テトラアリロキシシラン、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中では、シリコーンゴ

ム層の硬化速度、取扱い性などの観点から、アセトキシシラン類、ケトキシミンシラン類が好ましい。

【0081】

一般式(VI)で表される架橋剤の添加量としては、シリコーンゴム層全固形物の1.5～20重量%であることが好ましく、さらに好ましくは3～10重量%である。ポリジメチルシロキサンとの量比ということ言えば、官能基／ポリジメチルシロキサンの水酸基のモル比が1.5～10.0であることが好ましい。このモル比が1.5以上である場合には、シリコーンゴム層溶液のゲル化が起こらず、逆に10.0以下である場合にはゴムの物性の脆化もなく、印刷版の耐傷性などに悪影響を与えることもない。

【0082】

硬化触媒としては、酢酸、プロピオン酸、マレイン酸などの有機カルボン酸、トルエンスルホン酸、ホウ酸等の酸類、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等のアルカリ、アミン、およびチタンテトラプロポキシド、チタンテトラブトキシドなどの金属アルコキシド、鉄アセチルアセトナート、チタンアセチルアセトナートジプロポキシドなどの金属ジケテネート、金属の有機酸塩などを挙げることが出来る。これらの中では、金属の有機酸塩を添加することが好ましく、特に錫、鉛、亜鉛、鉄、コバルト、カルシウム、マンガンから選ばれる金属の有機酸塩であることが好ましい。このような化合物の具体例の一部としては、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸亜鉛、オクチル酸鉄などを挙げることが出来る。このような硬化触媒の量は、シリコーンゴム層中に固形分として0.01～20重量%、さらに0.1～10重量%であることが好ましい。添加する触媒量が0.01重量%以上である場合にはシリコーンゴム層の硬化が十分となり、さらに感熱層との接着性に問題を生じることもない。他方20重量%以下である場合にはシリコーンゴム層溶液のポットライフに悪影響をもたらすこともない。

【0083】

また、これらの組成物の他に、ゴム強度を向上させる目的でシリカなどの公知の充填剤、さらには公知のシランカップリング剤を含有してもよい。これらシリ

コーンゴム層の膜厚は $0.5 \sim 20 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $1 \sim 4 \text{ g/m}^2$ がさらに好ましい。膜厚が $0.5 \text{ g/m}^2$ 以上である場合には印刷版のインキ反撥性や耐傷性、耐刷性が低下もなく、 $20 \text{ g/m}^2$ 以下である場合には経済的見地から有利であるばかりでなく、現像性、インキマイレージも良好である。

## 【0084】

本発明における直描型平版印刷版原版の基板としては、寸法的に安定な板状物が用いられる。このような寸法的に安定な板状物としては、従来印刷版の基板として仕様されたものが含まれ、それらを好適に使用することができる。かかる基板としては、紙、ステンレス、アルミニウムなどのような金属板、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのようなプラスチックフィルム、アルミニウムなどの金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどが含まれる。これらの基板のうち、アルミニウム板は寸法安定性に優れており、しかも安価であるので特に好ましい。また、軽印刷用の基板として用いられる、ポリエチレンテレフタレートフィルムも好ましく使用される。なお、透明な基板を用いた場合の吸光度の測定は、版の下に白色の紙を置き、その上から濃度計によって吸光度を測定することができる。

## 【0085】

本発明における直描型平版印刷版原版は、照射されたレーザーによる熱を基板に逃がすことを防ぐため、断熱層を設けることが効果的である。基板とインキ受容層（感熱層）の接着性を強固にするために従来用いられてきた公知のプライマー層をその代用として用いてもよい。

## 【0086】

本発明における直描型平版印刷版原版で断熱層を使用する場合、次の条件を満たすことが好ましい。すなわち、アルミ基板とインキ受容層（感熱層）とをよく接着し、経時において安定であり、さらに現像液、印刷時に使用する溶剤に対する耐性が高いという効果が得られる。

## 【0087】

このような条件を満たすものとして、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹

脂、尿素樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、カゼイン、ゼラチン等を含むものが挙げられる。これらの中では、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂等を単独で、あるいは2種以上を混合して用いることが好ましい。

#### 【0088】

また、この断熱層中に顔料、染料等の添加剤を含有させて検版性を向上させることも好ましい。

#### 【0089】

断熱層の厚さは被覆層にして $0.5 \sim 50 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。厚さを $0.5 \text{ g/m}^2$ 以上とすることにより基板表面の形態欠陥および化学的悪影響の遮断効果が向上し、 $50 \text{ g/m}^2$ 以下とすることにより経済的見地から有利となる。

#### 【0090】

本発明における直描型平版印刷版原版には、インキ反発層を保護する目的で保護フィルムをラミネートするかあるいは保護層を形成してもよい。保護フィルムとしてはポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルムなどが挙げられる。

#### 【0091】

本発明における直描型水なし平版印刷版原版の製造方法は、基板上に、リバースロールコーター、エアナイフコーター、グラビアコーター、ダイコーター、メーヤーバーコーターなどの通常のコーターあるいはホエラーのような回転塗布装置を用い、必要に応じて断熱層組成物を塗布し $100 \sim 300^\circ\text{C}$ で数分間加熱あるいは活性光線照射により硬化させた後、インキ受容層組成物を塗布し $50 \sim 180^\circ\text{C}$ で数十秒から数分間加熱乾燥、必要により硬化させる。

#### 【0092】

この後、シリコンゴム組成物を塗布し $50 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で数分間熱処理してシリコンゴム層を得る。その後、必要に応じて保護フィルムをラミネートするか、あるいは保護層を形成する。

【0093】

このようにして得られた直描型平版印刷版原版を、保護フィルムを剥離してから、あるいは保護フィルム上からレーザー光で画像状に露光する。

【0094】

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

【0095】

実施例 1

厚さ 0.24 mm の脱脂したアルミ板上に下記の組成よりなる溶液を塗布し、 $200^{\circ}\text{C} \times 2$  分間乾燥し、 $3 \text{ g/m}^2$  の断熱層を設けた。

<断熱層組成（固形分濃度 19.6 重量部）>

（1）エポキシ・フェノール樹脂“カンコート”90T-25-3094（関西ペイント（株）製）：15 重量部

〔溶媒成分〕

（1）ジメチルホルムアミド：85 重量部

【0096】

この断熱層の上に下記の感熱層を塗布した。乾燥膜厚は  $1.0 \text{ g/m}^2$ 、熱処理は  $140^{\circ}\text{C} \times 1$  分間である。

<感熱層 1>

（1）3-ブチル-1,1-ジメチル-2-[2-[2-ジフェニルアミノ-3-[(3-ブチル-1,3-ジヒドロ-1,1-ジメチル-2H-ベンズインドール-2-イリデン)エチリデン]-1-シクロペンテン-1-イル]エチニル]-1H-ベンズインドリウムパークロレイト (3-Butyl-1,1-dimethyl-2-[2-[2-diphenylamino-3-[(3-butyl-1,3-dihydro-1,1-dimethyl-2H-benz[e]indole-2-ylidene)ethylidene]-1-cyclopenten-1-yl]etyenyl]-1H-benz[e]indolium perchlorate)：15 重量部

（2）鉄（III）アセチルアセトネート（半井化学薬品（株）製）：10 重量部

（3）“スミラック”PC-1（レゾール樹脂、住友デュレス（株）製）：75 重量部

（4）テトラヒドロフラン：100 重量部

(5) ジメチルホルムアミド：100重量部

(6) メチルエチルケトン：700重量部

【0097】

次いで、下記シリコーンゴム層を乾燥膜厚2.0 $\mu$ m、乾燥条件は120℃×1分間（湿熱乾燥）として塗設した。

<シリコーンゴム層1>

(1) ポリジメチルシロキサン（分子量約50,000、両末端水酸基）：100重量部

(2) ビニルトリス（メチルエチルケトオキシム）シラン：8重量部

(3) ジブチル錫ジアセテート：0.5重量部

(4) 3-アミノプロピルトリエトキシシラン：0.5重量部

(5) “アイソパーE”（イソパラフィン系炭化水素、エクソン化学（株）製）：1400重量部

上記のようにして得られた積層板に、保護フィルム（ポリプロピレンフィルム、厚さ8 $\mu$ m）をカレンダーローラーを用いてラミネートし、直描型水なし平版印刷版原版を得た。

【0098】

この後、この印刷版原版をFX400-AP（製版機、東レエンジニアリング（株）製）に装着し、半導体レーザー（波長830nm、ビーム直径20 $\mu$ m）を用いて露光時間10 $\mu$ sで照射エネルギー125mJ/cm<sup>2</sup>で露光を行った。

【0099】

続いて、“NP-1”（東レ（株）製、水なし平版ネガ型用前処理液）に1分間浸した後、水を含ませた“ハイゼガーゼ”（旭化成工業（株）製）で擦ることにより現像を行ったところ、レーザー光が照射された部分のシリコーンゴム層のみが除去されたネガ型の水なし平版印刷版が得られた。さらに、次の組成の染色液を含ませた“ハイゼガーゼ”で25℃の雰囲気下、1分間擦ることによって染色を行った。

<染色液>



(1) エチルカルビトール：10重量部

(2) 水：89.5重量部

(3) クリスタルバイオレット（吸収極大波長592nm）：0.5重量部

【0100】

この染色された版を水道水で1分間洗浄後、U-3210紫外-可視分光光度計（（株）日立製作所製）を用い、積分球装置を装着して、592nmにおける吸光度を測定した。この結果、非画線部の吸光度は0.8であり、画線部の吸光度は1.5であった。吸光度の差は0.7であり、画線部と非画線部の区別を容易に行うことができた。

【0101】

#### 比較例1

実施例1の断熱層の上に、次のような組成の感熱層塗布した。乾燥膜厚は1.0g/m<sup>2</sup>、熱処理は140℃×1分間である。

#### <感熱層2>

(1) ポリメチン系化合物”IRT”（（株）昭和電工製）：15重量部

(2) 鉄(III)アセチルアセトネート（半井化学薬品（株）製）：10重量部

(3) “スミラック”PC-1（レゾール樹脂、住友デュレス（株）製）：75重量部

(4) テトラヒドロフラン：100重量部

(5) ジメチルホルムアミド：100重量部

(6) メチルエチルケトン：700重量部

さらに、実施例1と同様のシリコーンゴム層を塗布し、保護フィルム（ポリプロピレンフィルム、厚さ8μm）をカレンダーローラーを用いてラミネートし、直描型水なし平版印刷版原版を得た。

【0102】

実施例1と同様な処理によって染色された印刷版を得た。実施例1と同様にして吸光度を測定したところ、非画線部の吸光度は1.3であり、画線部の吸光度は1.5であった。吸光度の差は0.2であり、画線部と非画線部の区別を行うことが難しかった。

【 0 1 0 3 】

【発明の効果】

本発明は、直描型平版印刷版の製造方法において、染色後の染料の吸収極大波長におけるインキ反発層が除去されていない非画線部の反射吸光度（A）と染色後の画線部の反射吸光度（B）との差が0.3以上2.0以下であることによって、画線部と非画線部の区別が容易な直描型印刷版の製造方法が得られる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】画像再現性の良好なネガ型の直描型平版印刷版原版を提供する。

【解決手段】基板上に、少なくとも感熱層、インキ反発層をこの順に有する直描型平版印刷版原版にレーザー光を照射して、レーザー光照射部のインキ反発層を除去した後に、インキ反発層が除去された画線部を染色液で染色する直描型平版印刷版の製造方法であって、前記染色液中の染料の吸収極大波長における、インキ反発層が除去されていない非画線部の染色後の反射吸光度（A）と前記画線部の染色後の反射吸光度（B）との差が0.3以上、2.0以下であることを特徴とする直描型平版印刷版の製造方法。

【選択図】なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003159]

1. 変更年月日 1990年 8月29日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
氏 名 東レ株式会社